

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-197172

(43)Date of publication of application : 11.07.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-393417

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2001

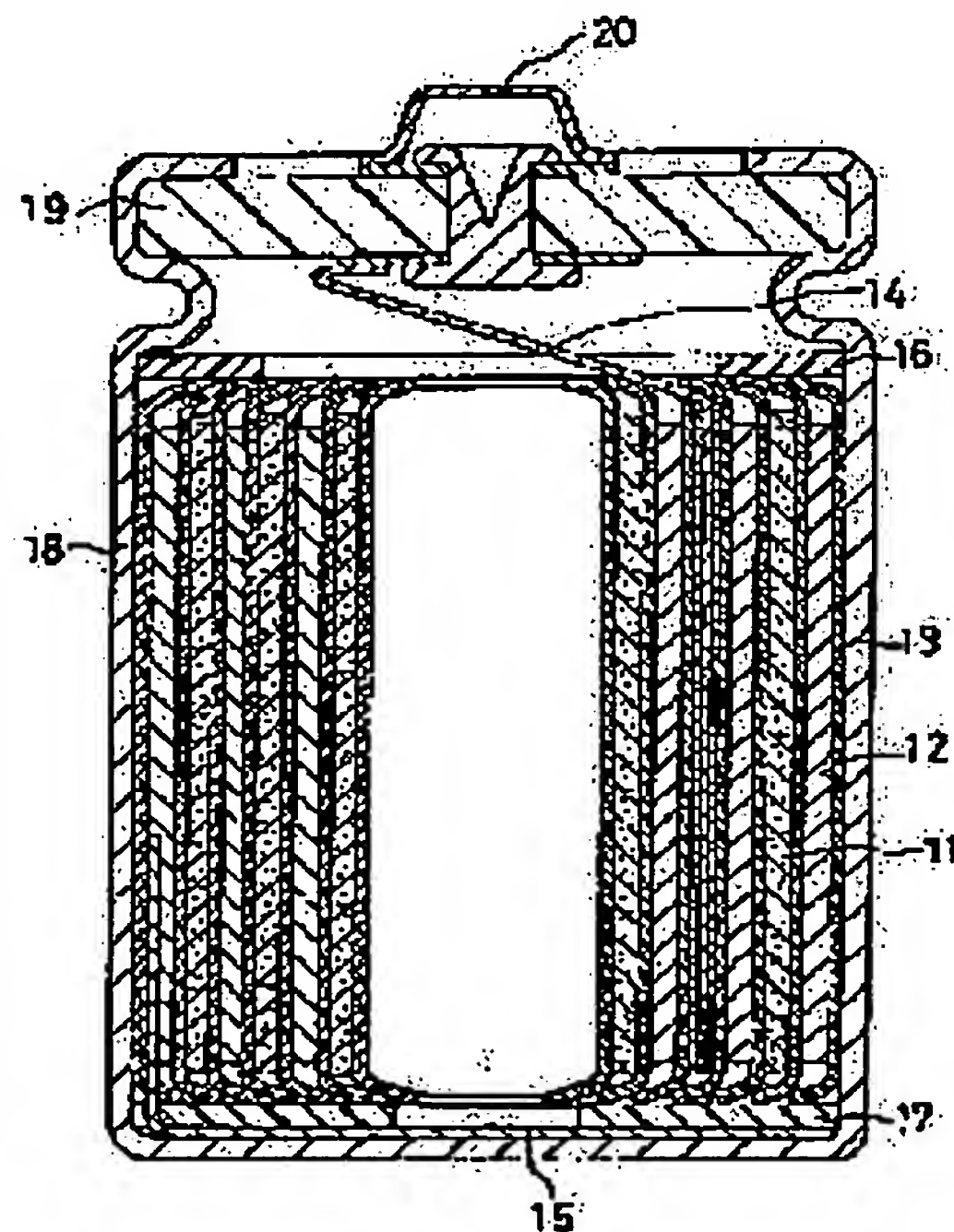
(72)Inventor : SANO HIDEKI
SUGAFUJI MASAYA
KITAGAWA MASAKI
YAMAMOTO NORIHIRO
KATO KIYOMI
MATSUNO HIROSHI
NUNOME JUN
KAWADATE YUTAKA

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high charge discharge cycle characteristics and high storage characteristics.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is composed of an electrode plate group formed by winding a positive electrode plate and a negative electrode plate through a separator comprising a single layer or a multiple layer of polyolefin resin; a nonaqueous electrolyte; and an envelope body in which the electrode group and the nonaqueous electrolyte are housed, and (1) the separator has at least one layer comprising polypropylene resin, (2) the layer comprising the polypropylene resin containing an anti-oxidizing agent having a melting point of 60° C or more, and (3) the layer comprising the polypropylene resin comes in contact with the positive electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-197172
(P2003-197172A)

(43) 公開日 平成15年7月11日 (2003.7.11)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 2/16
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 2/16
10/40

テームコード (参考)

P 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-393417 (P2001-393417)

(22) 出願日 平成13年12月26日 (2001.12.26)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐野 秀樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 菅藤 雅哉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎 (外1名)

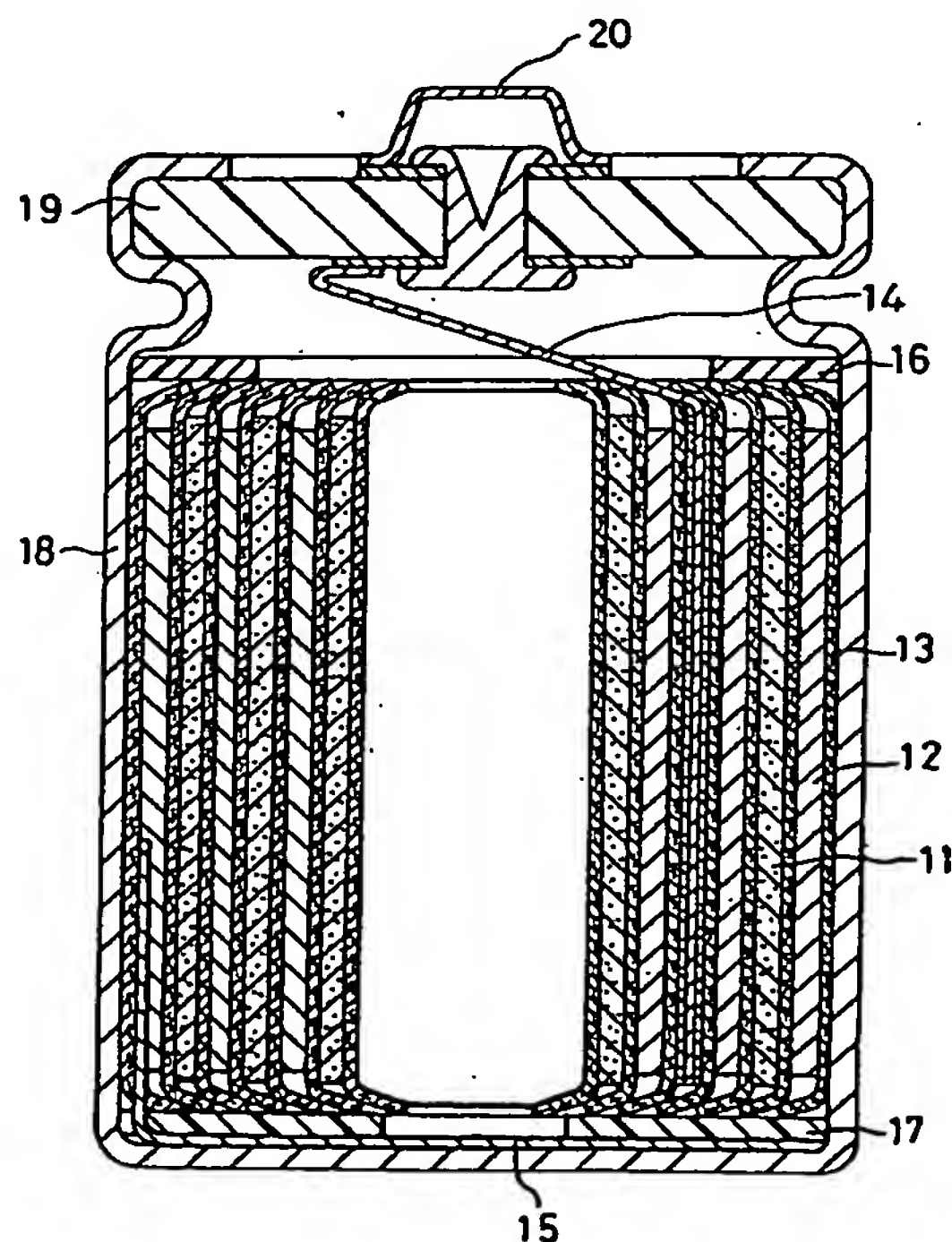
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル特性および保存特性の優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板と、負極板とを、ポリオレフィン樹脂の単層または多層からなるセパレータを介して捲回してなる極板群、非水電解質、ならびに前記極板群と非水電解質とを収容する外装体からなる非水電解質二次電池であって、(1) 前記セパレータが、少なくとも1つのポリプロピレン樹脂からなる層を有し、(2) 前記ポリプロピレン樹脂からなる層が、融点60℃以上の酸化防止剤を含み、(3) 前記ポリプロピレン樹脂からなる層と前記正極とが接していることを特徴とする非水電解質二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とをポリオレフィン樹脂の単層または多層からなるセパレータを介して捲回してなる極板群、非水電解質、ならびに前記極板群と非水電解質とを収容する外装体からなる非水電解質二次電池であって、(1) 前記セパレータが、少なくとも1つのポリプロピレン樹脂からなる層を有し、(2) 前記ポリプロピレン樹脂からなる層が、融点60℃以上の酸化防止剤を含み、(3) 前記ポリプロピレン樹脂からなる層と前記正極とが接していることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記セパレータが、さらにポリエチレン樹脂からなる層を有する請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記融点が、90℃以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。

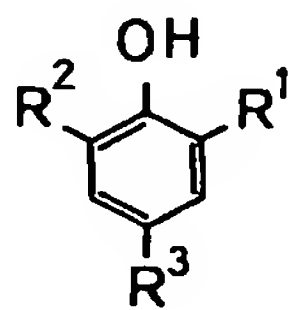
【請求項4】 前記酸化防止剤の酸化電位が、リチウムに対して+4.5V未満である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記ポリプロピレン樹脂からなる層の重量(Wpp)に対する前記酸化防止剤の重量(Wox)の重量百分率(Wox/Wpp)×100(%)が、0.01重量%～1.0重量%である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記フェノール系酸化防止剤が、一般式(1)：

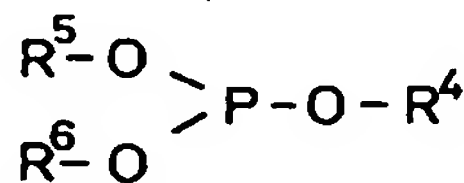
【化1】



(式(1)中、R¹、R²およびR³はそれぞれ異なっても良い水素原子または電子供与性基を表す。)で表される請求項6記載の非水電解質二次電池。

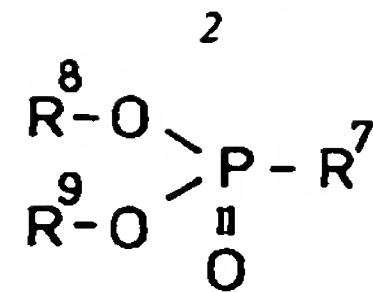
【請求項8】 前記リン系酸化防止剤が、一般式(2)：

【化2】



または一般式(3)：

【化3】



(式(2)および(3)中、R⁴～R⁹はそれぞれ異なっても良いアルキル基、フェニル基またはこれらの誘導体を表す。)で表される請求項6記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記セパレータが、前記負極と接したポリプロピレン樹脂からなる層を有する請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性および保存特性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のコードレス化、ポータブル化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として、高電圧および高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池の実用化が進んでいる。非水電解質二次電池の正極には、一般に酸化還元電位の高い、遷移金属とリチウムとの複合酸化物が用いられる。前記複合酸化物には、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどが用いられるが、複数の遷移金属を含む酸化物も用いられる。一方、非水電解質二次電池の負極には、一般に炭素材料が用いられる。

【0003】非水電解質二次電池には、充放電サイクルを繰り返すと、電池の容量が徐々に低下するという問題がある。この問題の原因の一つとして、正極を構成する複合酸化物に含まれる遷移金属が、非水電解質に溶出して、負極上に析出することが考えられる。例えば、正極にコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン二次電池を4.2V以上の高電位に放置した場合、コバルト酸リチウム中のコバルトは、コバルトイオンとなって溶出することが知られている。正極からコバルトが溶出するとコバルト酸リチウムの結晶構造の破壊を招き、正極容量が減少する。また、負極において、溶出したコバルトイオンが析出し、成長を続けると、正・負極間で微少短絡が生じる場合がある。さらに、負極で析出したコバルトは、非水電解質の分解を促進する触媒として作用し、電池内部にガスを発生させると考えられる。このような問題は、充電状態の電池が45℃以上の高温環境下に置かれた場合に特に顕著となる。

【0004】かかる状況のもと、特開平11-67211号公報は、正極中に酸化防止剤を含ませることにより、正極の劣化に起因する充放電サイクル特性の劣化を防止し得ると述べている。また、特開平1-167965号公報は、非水電解質中に酸化防止剤を含ませること

が有効であると述べている。一方、特開平10-247517号公報では、非水電解質の酸化分解を抑制するために、非水電解質中に酸化防止剤を含ませている。また、酸化防止剤は、非水電解質二次電池の正極と負極との間に介在するセパレータにも添加剤として一般的に使用されている。セパレータに酸化防止剤を使用する理由としては、大気接触および熱によって比較的酸化されやすいポリオレフィン樹脂で構成されているためである。

【0005】しかし、酸化防止剤が電池内に添加されると、電池性能を低下させるという報告もある。例えば、特開平12-30685号公報は、酸化防止剤が電池性能に与える悪影響を最小限にするためには、酸化防止剤のプロピレンカーボネートへの溶出量が2000ppm以下であるセパレータを用いることが有効であり、プロピレンカーボネート中での酸化防止剤の濃度が2000ppmをこえると、電池性能の劣化が顕著になると述べている。また、特開平12-251943号公報は、特にフェノール系酸化防止剤をセパレータに用いた場合に、高温下における電池容量の低下が著しいと述べている。

【0006】ポリオレフィン樹脂製のセパレータには、抽出法、延伸法、メルトブロー法等で製造された単層または多層からなる微多孔膜または不織布が用いられる。なかでも厚さが30μm以下で薄膜化が容易なポリエチレン樹脂製の単層または2層構造の微多孔膜のセパレータが一般的に使用されている。また、ポリプロピレン樹脂を用いたセパレータは、ポリプロピレン樹脂の物性上、薄膜化し難く、酸化されやすいことから、酸化防止剤、安定剤等の添加剤とともに電池に用いられている。例えば、特開2000-204174号公報は、酸化電位がリチウムに対して+4.5V以上の硫黄系酸化防止剤が、リチウム二次電池の作動電圧範囲において分解・変性することがないことから、有効であると述べている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、酸化防止剤を用いた様々な技術が開示されているにもかかわらず、セパレータの構造、用いる酸化防止剤の物性およびセパレータと極板との配置が適切ではないため、電池性能を劣化させるという酸化防止剤の欠点が目立つ一方で、酸化防止剤が内在する優れた機能を十分に引き出すことができていない。

【0008】

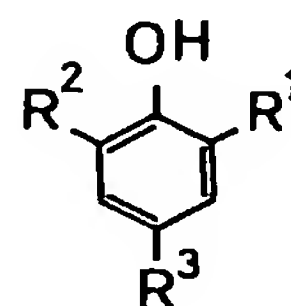
【課題を解決するための手段】本発明は、適切な酸化防止剤を含ませた特定のセパレータを正極と接するように配置することにより、セパレータの酸化防止に加え、正極に酸化防止剤を加えた場合よりもさらに効果的に正極の酸化劣化を防止することができるという発見に基づいている。すなわち、本発明は、正極板と、負極板とを、ポリオレフィン樹脂の単層または多層からなるセパレー

タを介して捲回してなる極板群、非水電解質、ならびに前記極板群と非水電解質とを収容する外装体からなる非水電解質二次電池であって、(1)前記セパレータが、少なくとも1つのポリプロピレン樹脂からなる層を有し、(2)前記ポリプロピレン樹脂からなる層が、融点60℃以上の酸化防止剤を含み、(3)前記ポリプロピレン樹脂からなる層と前記正極とが接していることを特徴とする非水電解質二次電池に関する。

【0009】前記セパレータは、さらにポリエチレン樹脂からなる層を有していてもよい。前記融点は、90℃以上であることが好ましい。前記酸化防止剤の酸化電位は、リチウムに対して+4.5V未満、さらには+4.3V未満であることが好ましい。前記ポリプロピレン樹脂からなる層の重量(Wpp)に対する前記酸化防止剤の重量(Wox)の重量百分率： $(Wox/Wpp) \times 100$ (%)が、0.01重量%~1.0重量%、さらには0.1重量%~1.0重量%であることが好ましい。前記酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。特にフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤を併用することがより好ましい。前記フェノール系酸化防止剤には、一般式(1)：

【0010】

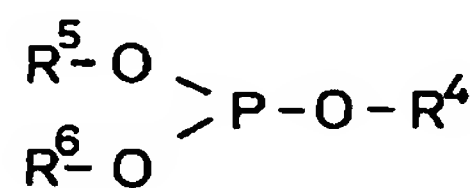
【化4】



【0011】(式(1)中、R¹、R²およびR³はそれぞれ異なっても良い水素原子または電子供与性基を表す。)で表されるフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。前記リン系酸化防止剤には、一般式(2)：

【0012】

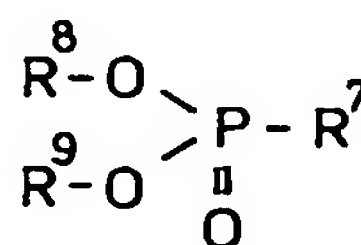
【化5】



【0013】または一般式(3)：

【0014】

【化6】



【0015】(式(2)および(3)中、R⁴~R⁹はそれぞれ異なっても良いアルキル基、フェニル基またはこ

これらの誘導体を表す。) で表されるリン系酸化防止剤を用いることが好ましい。前記セパレータは、前記負極と接したポリプロピレン樹脂からなる層を有することが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で用いるセパレータは、ポリオレフィン樹脂の単層または多層からなる。各層は、微多孔膜、不織布および織布のいずれから構成されていてもよく、これらの組み合わせからセパレータが構成されていてもよい。

【0017】前記セパレータは、少なくとも1つのポリプロピレン樹脂からなる層を有する。層の厚さに限定はないが、ポリプロピレン樹脂からなる単層のセパレータの場合、厚さは、3～30 μ mとするのが好ましい。また、2層構造のセパレータの場合、各層の厚さは1～15 μ mとするのが好ましい。また、3層構造のセパレータの場合、各層の厚さは1～10 μ mとするのが好ましい。

【0018】ポリプロピレン樹脂は、ポリエチレン樹脂に比べて酸化されやすい。従って、ポリプロピレン樹脂からなる層を有するセパレータは、主流のポリエチレン樹脂のみからなるセパレータに比べ、電池内部で、正極に含まれる遷移金属との酸化還元反応を起こしやすいと考えられる。詳細は不明であるが、正極に含まれる遷移金属とポリプロピレン樹脂との反応生成物（以下、生成物Aという。）は、酸化防止剤と反応して、さらに別の生成物（以下、生成物Bという。）を与えられられる。生成物Bは、電池の特に高温雰囲気における充放電サイクル特性および保存特性の向上に大きく寄与していると考えられる。

【0019】ポリプロピレン樹脂からなる層は、30重量%以下のポリプロピレン樹脂以外のポリオレフィン樹脂を含んでいてもよい。ポリプロピレン樹脂以外のポリオレフィン樹脂が30重量%をこえると、生成物Bが少なくなりすぎ、本発明の効果が小さくなる。

【0020】前記ポリプロピレン樹脂からなる層は、融点60℃以上の酸化防止剤を含んでいる必要がある。融点が60℃未満では、電池の充放電サイクル特性および保存特性を向上させる効果が得られない。これは、融点が60℃未満の酸化防止剤は、特に高温雰囲気下においてセパレータ中に長期間とどまることができず、非水電解質中に溶出してしまいうためと考えられる。

【0021】非水電解質に溶出した酸化防止剤は、充放電サイクル特性および保存特性の向上に寄与しない。これは、非水電解質に溶出した酸化防止剤が生成物Aと反応することが困難になり、生成物Bが著しく低減するためである。同様に、非水電解質中に、電池性能を損なわない程度の酸化防止剤を含ませたとしても、電池の充放電サイクル特性および保存特性の向上は望めない。

【0022】また、融点90℃以上の酸化防止剤を用い

ることにより、本発明の効果はさらに大きくなる。これは、電池の使用環境温度がかなりの高温である場合にも、酸化防止剤の非水電解質への溶出がほとんど起こらないためと考えられる。

【0023】融点60℃以上の酸化防止剤は、セパレータ中にできるだけ長期間にわたり固定されていることが好ましいと考えられる。本発明の効果を充分に得るには、ポリプロピレン樹脂からなる層の重量に対する酸化防止剤の重量百分率は、0.01重量%～1.0重量%の範囲が好ましく、0.1重量%～1.0重量%の範囲がより好ましい。0.01重量%未満の場合、高温雰囲気下における充放電サイクル特性および保存特性の向上効果がなく、1.0重量%を超えてもこれらの向上効果は変わらない。すなわち、好ましくは100ppm以上、さらに好ましくは1000ppm以上の酸化防止剤が、ポリプロピレン樹脂からなる層に長期間固定されている必要があると考えられる。

【0024】生成物Aと酸化防止剤との反応による生成物Bは、正極に含まれる遷移金属の溶出を抑制し、電池の充放電サイクル特性および保存特性を向上させる作用を有する。この作用による効果を得るには、ポリプロピレン樹脂からなる層が正極と接している必要がある。ポリプロピレン樹脂からなる層が正極と接していなければ、生成物Bが正極に到達することができず、正極に含まれる遷移金属の溶出を抑制することができない。また、セパレータを構成するポリプロピレン樹脂からなる層が、さらに負極と接している場合、電池の充放電サイクル特性はさらに向上する。これは、負極上に形成されている皮膜を保護する作用が酸化防止剤にあると推測される。

【0025】一方、ポリプロピレン樹脂以外からなる層、例えばポリエチレン樹脂からなる層に、融点60℃以上の酸化防止剤を含ませて、これを正極と接触させたとしても、ポリエチレン樹脂は正極に含まれる遷移金属とほとんど反応しない。そのため、この場合は生成物Aが得られず、酸化防止剤と生成物Aとの反応生成物Bも得ることができない。従って、正極に含まれる遷移金属の溶出を抑制することができない。

【0026】生成物Bを得るには、セパレータ中に含まれているポリプロピレン樹脂と遷移金属との反応生成物Aと、酸化防止剤とを反応させる必要があることから、酸化防止剤は必ずセパレータ中に含まれていなければならない。従って、たとえ正極中に融点60℃以上の酸化防止剤を含ませたとしても、正極に含まれる遷移金属の溶出を抑制することができない。さらに、酸化防止剤が正極に含まれている場合、酸化防止剤の融点が高くなるほど、正極に含まれる酸化防止剤が非水電解質に溶出してセパレータに到達し得る可能性は小さくなる。

【0027】融点60℃以上の酸化防止剤であれば、特に限定なく本発明に用いることができるが、なかでもリ

チウムに対して+4.5V未満の酸化還元電位を有するものが好ましい。電池の作動電圧を考慮すると、酸化還元電位が高い方が好ましいとも考えられるが、融点60℃以上の酸化防止剤であれば、ほとんど非水電解質に溶出することがないため、電極反応による酸化防止剤の分解は無視できる。むしろ酸化還元電位が低い方が、酸化防止剤と生成物Aとの反応性が高くなり、本発明の効果を得る上では有利と考えられる。

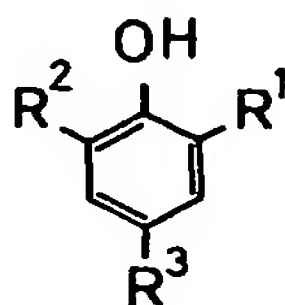
【0028】以下に本発明で好ましく用い得る酸化防止剤を例示する。

(i) フェノール系酸化防止剤

フェノール系酸化防止剤は、融点60℃未満のものから200℃をこえるものまで知られている。本発明では、例えば融点60℃以上の一般式(1)：

【0029】

【化7】



【0030】(式(1)中、R¹、R²およびR³はそれぞれ異なっても良い水素原子または電子供与性基を表す。)で表されるフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。前記電子供与性基としては、アルキル基、アリール基、水酸基、アミン基等が挙げられる。

【0031】本発明で用いることのできるフェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 1-ビス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(α-メチルシクロヘキシル)-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-エチリデン-ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、4, 4'-ジチオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-トリチオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2-チオジエチレンビス[3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ

ル)プロピオネート]、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、カルシウム

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルモノエチルホスフォネート)、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートなどが挙げられる。

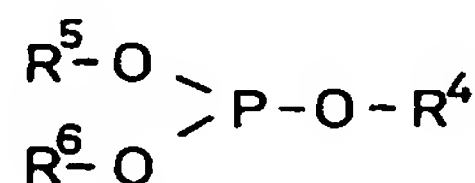
【0032】これらのうちでは、1, 1-ビス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2-チオジエチレンビス[3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートなどが特に好ましい。

【0033】(ii) リン系酸化防止剤

リン系酸化防止剤は、融点200℃をこえるものまで知られている。本発明では、例えば融点60℃以上の一般式(2)：

【0034】

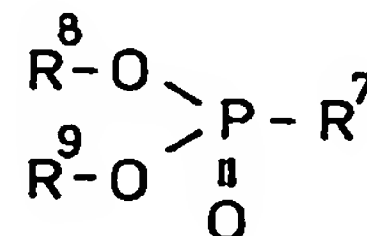
【化8】



【0035】または一般式(3)：

【0036】

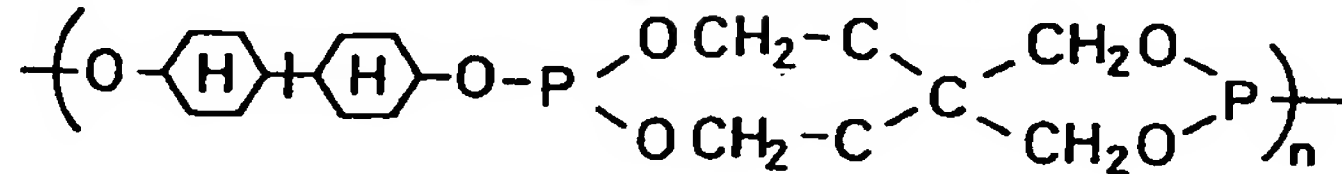
【化9】



【0037】(式(2)および(3)中、R⁴~R⁹はそれぞれ異なっても良いアルキル基、フェニル基またはこれらの誘導体を表す。)で表されるリン系酸化防止剤を用いることが好ましい。

【0038】本発明で用いることのできるリン系酸化防止剤としては、例えば、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)フルオロホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブ

チルフェニル) オクチルホスファイト、テトラキス
(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフ
ェニレンジホスフォネート、環状ネオペンタンテトラ
イルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル
ホスファイト) 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロ*



【0040】などが挙げられる。これらのうちでは、
2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフ
ェノール) フルオロホスファイト、テトラキス(2, 4
-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレン
ジホスフォネート、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド
ロキシベンジルフォスファイド-ジエチルエステルなど
が特に好ましい。

【0041】(iii) イオウ系酸化防止剤

イオウ系酸化防止剤は、ほとんどが融点60℃未満であ
るが、融点が60℃以上であれば、本発明に用いること
ができる。

【0042】本発明で用いることのできるイオウ系酸化
防止剤としては、例えば、ステアリルチオプロピオンア
ミド、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾール
などを挙げることもできる。

【0043】上記酸化防止剤は、単独で用いてもよく、
2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、フェノー
ル系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを併用することが
好ましい。この場合、全酸化防止剤の10重量%以上は
リン系酸化防止剤であることが好ましい。

【0044】ところで、正極は、例えば集電体の片側ま
たは両面に、正極活物質と結着剤および必要に応じて導
電剤、増粘剤等を溶剤に混練分散させたスラリー状の合
剤を塗着、乾燥、圧延して活物質層を形成し、活物質層
のない集電体の無地部に正極リードを溶接したものであ
る。正極の集電体としては、アルミニウム製の箔やラス
加工やエッチング処理された厚さ10μm~60μmの
箔が好ましい。

【0045】正極活物質としては、特に限定されるもの
ではないが、例えば、リチウムイオンをゲストとして受
け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物が使用される。
例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄お
よびバナジウムから選ばれる少なくとも一種の金属とリ
チウムとの複合金属酸化物、LiCoO₂、LiMn
O₂、LiNiO₂、LiCo_xNi_(1-x)O₂ (0<x<
1)、LiCrO₂、αLiFeO₂、LiVO₂等が好
ましい。

【0046】結着剤としては、溶剤に溶解または分散で
きるものであれば特に限定されるものではないが、例え
ば、フッ素系結着剤やアクリルゴム、変性アクリルゴ
ム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリル系
重合体、ビニル系重合体等を単独、或いは二種類以上を

*キシベンジルフォスファイド-ジエチルエステル分子量
2400~3000の水素添加ビスフェノールAとペン
タエリスリトールとのポリマー:

【0039】

【化10】

組み合わせ用いることができる。フッ素系結着剤とし
ては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデ
ンと六フッ化プロピレンとの共重合体や、ポリテトラフ
ルオロエチレン樹脂のディスパーションが好ましい。

【0047】必要に応じて加えることができる導電剤と
しては、アセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維
等を単独、或いは二種類以上を組み合わせ用いること
が好ましく、増粘剤としてはエチレン-ビニルアルコール
共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセル
ロースなどが好ましい。

【0048】溶剤としては、結着剤が溶解または分散可
能な溶剤が適切である。有機溶剤に溶解または分散可能
な結着剤を用いる場合は、N-メチル-2-ピロリド
ン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラ
ン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘ
キサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセト
ン、メチルエチルケトン等の有機溶剤を単独またはこれ
らを混合して用いることが好ましく、水溶性結着剤を用
いる場合は、水や温水が好ましい。また、上記スラリー
状合剤の混練分散時に、各種分散剤、界面活性剤、安定
剤等を必要に応じて添加することも可能である。

【0049】塗着の方法は、特に限定されるものではな
く、上記のように混練分散させたスラリー状合剤を、例
えば、スリットダイコーター、リバースロールコータ
ー、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコータ
ー、グラビアコーター、ディップコーター等を用いて、
容易に集電体に塗着することができる。乾燥の方法は、
自然乾燥に近い乾燥が好ましいが、生産性を考慮すると
70℃~300℃の温度で1分間~5時間合剤を乾燥さ
せるのが好ましい。圧延は、ロールプレス機によって所
定の厚みになるまで、線圧1000~2000kg/cm
で数回を行うか、線圧を変えて圧延するのが好まし
い。

【0050】負極は、例えば集電体の一面に、負極活物
質、結着剤および必要に応じて導電助剤を有機溶剤に混
練分散させたスラリー状の合剤を塗着、乾燥し、集電体
の他面にも塗着、乾燥した後、圧延して活物質層を形成
し、活物質層のない集電体の無地部に負極リードを溶接
したものである。負極の集電体としては、銅製の箔、ラ
ス加工やエッチング処理された厚さ5μm~50μmの
箔が好ましい。

【0051】負極活物質としては、特に限定されるもの

ではないが、例えば、有機高分子化合物（フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られる炭素材料、コークスやピッチを焼成することにより得られる炭素材料、或いは人造グラファイト、天然グラファイト等を用いることができる。その形状としては、球状、鱗片状、塊状のものを用いることができる。

【0052】結着剤、必要に応じて加えることができる増粘剤としては、正極と同様の結着剤、増粘剤を用いることができ、導電助剤としては正極と同様の導電剤を用いることができる。

【0053】非水電解質は、非水溶媒に溶質を溶解することにより、調製することができる。前記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等を用いることができる。これらの非水溶媒は、単独或いは二種類以上の混合溶媒として使用することができる。

【0054】非水電解質に含まれる溶質としては、例えば、電子吸引性の強いリチウム塩を使用する。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。これらの溶質は、一種類で使用しても良く、二種類以上組み合わせ使用しても良い。これらの溶質は、前記非水溶媒中に0.5～1.5M（モル／リットル）の濃度で溶解させることが好ましい。

【0055】非水電解質には、添加剤としてC=C不飽和結合を有する環状化合物であるビニレンカーボネートおよびその誘導体から選ばれる少なくとも1種を0.01～5.0重量%添加することが好ましい。ビニレンカーボネートは、負極上に非水電解質の分解を抑制する緻密な皮膜を形成するため、電池の充放電サイクル特性をさらに向上させる効果がある。

【0056】

【実施例】《実施例1》図1に示すような円筒形18650（直径18mm、高さ65mm）の非水電解質二次電池を作製した。

【0057】（i）正極の作製

正極活物質である LiCoO_2 を100重量部と、導電剤であるカーボンブラックを3.5重量部と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン

（固形分60重量%）を7重量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースの水溶液（固形分1重量%）を80重量部とを混練分散して、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤を、厚さ20 μm のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、圧延し、ドライエアー（露点：-50℃以下）中200℃で5時間乾燥後、所定の寸法に切断して正極11を得た。正極11には、アルミニウム製のリード14を接続した。

【0058】（ii）負極の作製

10 負極活物質である人造黒鉛を100重量部と、結着剤であるスチレンブタジエンゴムのディスパージョン（固形分48重量%）を5重量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースの水溶液（固形分1重量%）140重量部とを混練分散して、負極合剤を得た。この負極合剤を、厚さ14 μm の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、圧延し、ドライエアー（露点：-50℃以下）中110℃で5時間乾燥後、所定の寸法に切断して負極12を得た。負極12には、ニッケル製リード15を接続した。

20 【0059】（iii）非水電解質の調製

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1：2の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.2モル／リットルの割合で溶解して、非水電解質を得た。

【0060】（iv）セパレータの構成

厚さ25 μm のポリプロピレン樹脂からなる単層のセパレータ13を用いた。セパレータ13に練り込む酸化防止剤には、融点130℃のフェノール系酸化防止剤：2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）と、融点93℃のリン系酸化防止剤：テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4, 4'-ビフェニレンジホスフォネートとの等量混合物を用いた。ポリプロピレンからなる単層のセパレータ13の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_p) \times 100$ は、0.005重量%、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%または1.5重量%とした。

【0061】（v）電池の組み立て

ドライエアー中で以下の操作を行った。まず、正極11と負極12とを、それらの間にセパレータ13を配して積層し、捲回して、円筒形の極板群を得た。得られた極板群は、内部にニッケルメッキを施した円筒形の鉄製電池ケース18に収容した。極板群の上下にはそれぞれ上部絶縁板16および下部絶縁板17を配した。負極のニッケル製リード15はケース18の内底面に接続し、ケース18の上部に溝部を形成し、次いで正極のアルミニウム製リード14を封口体19の金属部と溶接した。さらに、ケース18に非水電解質を注入した後、ケース18の開口部に正極端子20を有する封口体19をあてがい、ケース18の開口端部を封口体19の上部周縁部にかしめ、電池を密封した。このようにして、図1に示す

ような円筒形電池An (n=1~10)を完成した。電池Anの電池容量は1800mAhであった。

【0062】(vi)仕上げ工程

電池Anは、20℃環境下で360mAで2時間充電し、1800mAで端子間電圧が3Vになるまで放電した。次いで、電圧4.2V、上限電流1800mAの定電流定電圧方式(以下、CCCV方式という。)で充電電流が100mAになるまで充電した。最後に45℃環境下で3日間エージングした。

【0063】(vii)電池の評価

〔60℃保存特性〕仕上げ工程を経た電池An (n=1~5)を、20℃環境下で1800mAの定電流で端子間電圧が3Vになるまで放電し、電圧4.2V、上限電流1800mAのCCCV方式で、充電電流が100mAになるまで充電し、再び1800mAの定電流で端子間電圧が3Vになるまで放電し、電池容量C1を測定した。

【0064】次いで、電圧4.2V、上限電流1800mAのCCCV方式で充電電流が100mAになるまで充電し、充電状態のまま60℃の環境下で30日間保存した。保存後の電池Anを、20℃環境下で1800mAの定電流で端子間電圧が3Vになるまで放電し、保存直後の残存容量C2を確認した。そして、残存容量維持率X1を

$$X1(\%) = (C2/C1) \times 100$$

により求めた。その結果の平均値を表1に示す。

【0065】次いで、電池An (n=1~5)を、20℃環境下で電圧4.2V、上限電流1800mAのCCCV方式で充電電流が100mAになるまで充電し、1*

	(Wox/Wpo) ×100	0.005 wt%	0.01 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%	1.5 wt%
An	X1(%)	74	81	84	87	88	88
R1n		73	73	72	70	66	63
An	X2(%)	84	90	94	95	95	95
R1n		84	84	83	83	82	81
An	X3(%)	76	82	85	88	88	88
R1n		73	72	71	69	67	65

Wpo: Wpp または Wpe

【0069】表1から明らかなように、比較例1はポリエチレン樹脂からなる単層のセパレータを用いたので、酸化防止剤の重量百分率を高くするに従って60℃保存後の残存容量維持率X1が低下した。酸化防止剤の重量百分率を高くすると容量維持率X1が低下するのは、正極に含まれる遷移金属とポリエチレン樹脂からなる層とはほとんど反応しないため、過剰の酸化防止剤が分解され、電池に悪影響を与えるためと推測される。これに対して、ポリプロピレン樹脂からなる単層のセパレータを用いた実施例1では、酸化防止剤の重量百分率が0.01重量%以上になると、充放電サイクル特性および保存特性の向上効果が見られた。ただし、酸化防止剤の重量百分率が0.005重量%の場合はほとんど効果がなく、また、1.0重量%を超えても効果が変わらないこ

*800mAの定電流で端子間電圧が3Vになるまで放電し、放電容量C3を測定した。そして、容量回復率X2を

$$X2(\%) = (C3/C1) \times 100$$

により求めた。その結果の平均値を表1に示す。

【0066】〔充放電サイクル特性〕仕上げ工程を経た電池An (n=6~10)を、45℃環境下で1800mAの定電流で端子間電圧が3Vになるまで放電し、電圧4.2V、上限電流1800mAのCCCV方式で充電電流が100mAになるまで充電する充放電サイクルを300サイクル繰り返し、20℃環境下で電圧4.2V、上限電流1800mAのCCCV方式で充電電流が100mAになるまで充電し、1800mAの定電流で端子間電圧が3Vになるまで放電し、放電容量C4を測定した。そして、容量維持率X3を

$$X3(\%) = (C4/C1) \times 100$$

により求めた。その結果の平均値を表1に示す。

【0067】《比較例1》厚さ25μmのポリエチレンからなる単層のセパレータを用いたこと以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂からなる単層のセパレータの重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率: (Wox/Wpe) × 100が0.005重量%、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1.0重量%または1.5重量%の電池R1n (n=1~10)を作製した。電池R1nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表1に示す。

【0068】

【表1】

とがわかった。

【0070】《実施例2》セパレータに、厚さ13μmのポリプロピレン樹脂からなる層と厚さ12μmのポリエチレン樹脂からなる層の2層からなるセパレータを用い、極板群を構成する際に、ポリプロピレン樹脂からなる層を正極と、ポリエチレン樹脂からなる層を負極と接触させた。ポリプロピレン樹脂からなる層に練り込む酸化防止剤には、実施例1と同じ等量混合物を用いた。ポリプロピレン樹脂からなる層の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率: (Wox/Wpp) × 100は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1重量%とした。

【0071】ポリエチレン樹脂からなる層に練り込む酸化防止剤には、実施例1と同じ等量混合物を用いた。ポ

リエチレン樹脂からなる層の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_{pe}) \times 100$ は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1重量%とした。上記構成を採用したこと以外、実施例1と同様の電池B_n（n＝1～10）を作製した。電池B_nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表2に示す。

【0072】《比較例2》極板群を構成する際に、実施例2とは逆に、ポリプロピレン樹脂からなる層を負極と、ポリエチレン樹脂からなる層を正極と接触させたこと以外、実施例2と同様の電池R2_n（n＝1～10）を作製した。電池R2_nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表2に示す。

【0073】《実施例3》セバレータに、両外面側の厚さ8μmのポリプロピレン樹脂からなる2層と厚さ9μmのポリエチレン樹脂からなる中間層との3層からなるセバレータを用いた。各ポリプロピレン樹脂からなる層に練り込む酸化防止剤には、実施例1と同じ等量混合物を用いた。各ポリプロピレン樹脂からなる層の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_{pp}) \times 100$ は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1重量%とした。

【0074】ポリエチレン樹脂からなる層に練り込む酸化防止剤には、実施例1と同じ等量混合物を用いた。ポリエチレン樹脂からなる層の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_{pe}) \times 100$ は、0.01*

*重量%、0.1重量%、0.5重量%または1.0重量%とした。上記セバレータを用いたこと以外、実施例1と同様の電池C_n（n＝1～10）を作製した。電池C_nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表2に示す。

【0075】《比較例3》セバレータに、両外面側の厚さ8μmのポリエチレン樹脂からなる2層と厚さ9μmのポリプロピレン樹脂からなる中間層との3層からなるセバレータを用いた。ポリプロピレン樹脂からなる層に練り込む酸化防止剤には、実施例1と同じ等量混合物を用いた。ポリプロピレン樹脂からなる層の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_{pp}) \times 100$ は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1重量%とした。

【0076】各ポリエチレン樹脂からなる層に練り込む酸化防止剤には、実施例1と同じ等量混合物を用いた。各ポリエチレン樹脂からなる層の重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_{pe}) \times 100$ は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1.0重量%とした。上記セバレータを用いたこと以外、実施例1と同様の電池R3_n（n＝1～10）を作製した。電池R3_nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表2に示す。

【0077】
【表2】

	$(W_{ox}/W_{po}) \times 100$	0.01 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
B _n	X1(%)	81	83	87	87
R2 _n		73	73	68	64
C _n		81	84	88	89
R3 _n		73	72	70	65
B _n	X2(%)	90	93	94	94
R2 _n		84	83	82	81
C _n		91	94	95	95
R3 _n		83	82	80	79
B _n	X3(%)	82	85	87	88
R2 _n		72	71	68	67
C _n		83	88	91	91
R3 _n		71	70	67	65

W_{po}：W_{pp} または W_{pe}

【0078】表2から明らかなように、ポリプロピレン樹脂とポリエチレン樹脂からなる2層セバレータを用いた場合、ポリプロピレン樹脂からなる層を正極と接触させることによって、保存特性、充放電サイクル特性の向上に効果があることが明らかになった。また、両外面側のポリプロピレン樹脂層とその中間のポリエチレン樹脂層からなる3層のセバレータを用いても、保存特性、充放電サイクル特性の向上に効果があることがわかった。中間層にポリエチレン樹脂層を設けることにより、充電器の故障や充電制御不能等に起因する過充電時や内部短絡時の130℃以上の高温環境下等での安全性を高めるシャットダウン機能をセバレータに持たせることができる。さらに、ポリプロピレン樹脂からなる層を負極と接

触させることによって充放電サイクル特性のさらなる向上に効果があることが明らかになった。ところで、両外面側のポリエチレン樹脂層とその中間のポリプロピレン樹脂層からなるセバレータを用いた場合には、保存特性および充放電サイクル特性の向上効果がないことがわかった。

【0079】《比較例4》厚さ25μmのポリプロピレン樹脂からなる単層のセバレータを用いた。セバレータに練り込む酸化防止剤には、融点43℃、酸化電位4.5V未満のフェノール系酸化防止剤：2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールのみを用いた。ポリプロピレン樹脂からなる単層のセバレータの重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率： $(W_{ox}/W_{pp}) \times 100$

は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1.0重量%とした。上記セパレータを用いたこと以外、実施例1と同様の電池R4n (n=1~10) を作製した。電池R4nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0080】《実施例4》厚さ25μmのポリプロピレン樹脂からなる単層のセパレータを用いた。セパレータに練り込む酸化防止剤には、融点63℃のフェノール系酸化防止剤：2, 2-チオジエチレンビス- [3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] のみを用いた。ポリプロピレン樹脂からなる単層のセパレータの重量に対する前記酸化防止剤の重量百分率：(Wox/Wpp) × 100は、0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%または1.0重量%とした。上記セパレータを用いたこと以外、実施例1と同様の電池Dn (n=1~10) を作製した。電池Dnは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0081】《実施例5》酸化防止剤として、融点75℃、酸化電位4.5V未満のフェノール系酸化防止剤：トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネートを用いたこと以外、実施例4と同様の電池En (n=1~10) を作製した。電池Enは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0082】《実施例6》酸化防止剤として、融点93℃、酸化電位4.5V未満のリン系酸化防止剤：テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-*

*ビフェニレンジホスフォネートを用いたこと以外、実施例4と同様の電池Fn (n=1~10) を作製した。電池Fnは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0083】《実施例7》酸化防止剤として、融点124℃のフェノール系酸化防止剤：3, 9-ビス [2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジ-メチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ

【5, 5】を単独で用いたこと以外、実施例4と同様の電池Gn (n=1~10) を作製した。電池Gnは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0084】《実施例8》酸化防止剤として、融点237℃のリン系酸化防止剤：環状ネオペンタンテトライルビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファイトを単独で用いたこと以外、実施例4と同様の電池Hn (n=1~10) を作製した。電池Hnは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0085】《実施例9》酸化防止剤として、融点85℃、酸化電位4.5V以上のイオウ系酸化防止剤：ステアリルチオプロピオンアミドを用いたこと以外、実施例4と同様の電池In (n=1~10) を作製した。電池Inは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表3に示す。

【0086】

【表3】

	(Wox/Wpp) ×100	0.01 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
R4n	X1(%)	75	75	76	77
Dn		78	80	81	83
En		79	82	83	85
Fn		80	82	84	85
Gn		79	83	84	86
Hn		80	83	85	86
In		77	78	80	82
R4n	X2(%)	84	84	84	84
Dn		86	87	88	88
En		88	91	92	93
Fn		88	92	93	94
Gn		88	92	93	93
Hn		89	93	94	94
In		85	86	88	89
R4n	X3(%)	73	73	73	74
Dn		80	82	84	84
En		81	84	87	87
Fn		82	85	87	88
Gn		82	86	87	87
Hn		82	85	88	88
In		76	78	79	81

【0087】表3から明らかなように、酸化防止剤の融点が保存特性の評価温度より低い場合には、保存特性の向上に効果がなく、保存特性の評価温度より高い場合には、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤よりなる群から選ばれた1種のみでも効果があることがわ

かった。これは、酸化防止剤の融点が保存特性の評価温度より低いと、酸化防止剤がセパレータ中に止まることができず、非水電解質中に溶出してしまうためだと考えられる。なお、上記実施例では、保存特性の評価温度を電池の一般的な使用環境温度である60℃に設定した

が、表3の結果は酸化防止剤の融点が高いほど保存特性の向上効果大きいことを示している。特に、酸化防止剤の融点が90℃以上の場合に保存特性および充放電サイクル特性が良好であった。また、電池の使用環境は60℃を超えることも考えられるため、この点からも酸化防止剤の融点は高いほど望ましいと言える。また、酸化防止剤の酸化電位が低いと充放電サイクル特性がより向上するのは、酸化防止剤の酸化電位が低い方が、正極に含まれる遷移金属とポリプロピレン樹脂との反応生成物（生成物A）と酸化防止剤との反応性が高くなり、正極

【0088】《実施例10》非水電解質の非水溶媒であるエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートと*

	(Wox/Wpo) ×100	0.01 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
Jn	X1(%)	81	84	87	88
R5n		73	73	69	65
Jn	X2(%)	91	94	95	95
R5n		84	83	82	81
Jn	X3(%)	85	88	92	93
R5n		74	73	71	69

Wpo : Wpp または Wpe

【0091】表4から明らかなように、非水電解質にビニレンカーボネートを添加することによって、セパレータにポリプロピレン樹脂の単層およびポリエチレン樹脂の単層を用いた場合のどちらも充放電サイクル特性の向上に効果があるが、ポリプロピレン樹脂を用いた場合の方がより充放電サイクル特性の向上に効果があることがわかった。ビニレンカーボネートを非水電解質に添加することによって、負極表面上に非水電解質の分解を抑制する緻密な皮膜を形成することができるが、正極に含まれる遷移金属とポリプロピレン樹脂との反応生成物（生成物A）と酸化防止剤との生成物（生成物B）には、この皮膜を保護する作用があるものと推測される。

【0092】《実施例11》非水電解質の非水溶媒として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1：2の混合溶媒の代わりに、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比3：2：5の混合溶媒を用いたこと以外、実施例1と同様の電池Kn（n=1～10）を作製※

	(Wox/Wpo) ×100	0.01 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
Kn	X1(%)	81	83	87	87
R6n		70	69	67	63
Ln		81	84	87	88
Kn	X2(%)	92	95	96	96
R6n		82	82	81	80
Ln		91	94	95	95
Kn	X3(%)	84	88	92	92
R6n		74	73	70	69
Ln		86	90	93	93

Wpo : Wpp または Wpe

【0096】表5から明らかなように、非水電解質の非

*の体積比1：2の混合溶媒100重量部あたり、添加剤としてビニレンカーボネートを2.0重量部添加したこと以外、実施例1と同様の電池Jn（n=1～10）を作製した。電池Jnは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表4に示す。

【0089】《比較例5》非水電解質の非水溶媒100重量部あたり、添加剤としてビニレンカーボネートを2.0重量部添加したこと以外、比較例1と同様の電池R5n（n=1～10）を作製した。電池R5nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表4に示す。

【0090】

【表4】

※した。電池Knは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表5に示す。

【0093】《比較例6》非水電解質の非水溶媒として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1：2の混合溶媒の代わりに、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比3：2：5の混合溶媒を用いたこと以外、比較例1と同様の電池R6n（n=1～10）を作製した。電池R6nは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表5に示す。

【0094】《実施例12》非水電解質の非水溶媒100重量部あたり、添加剤としてビニレンカーボネートを2.0重量部添加したこと以外、実施例11と同様の電池Ln（n=1～10）を作製した。電池Lnは実施例1と同様に評価した。その結果の平均値を表5に示す。

【0095】

【表5】

ボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒を用いることによって、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒と比べて、充放電サイクル特性の向上に効果があることがわかった。また、セパレータにポリプロピレン樹脂およびポリエチレン樹脂のどちらを用いた場合にも充放電サイクル特性の向上効果は認められるが、ポリプロピレン樹脂を用いた場合の方が効果がより大きかった。ジメチルカーボネートはイオン伝導性が高いため充放電サイクル特性が向上する反面、高温保存でのガス発生が多いが、酸化防止剤を含むポリプロ

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、セパレータの酸化防止に加え、正極に酸化防止剤を加えた場合よりもさらに効果的に正極の酸化劣化を防止することができ、その結

果、充放電サイクル特性および保存特性の優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

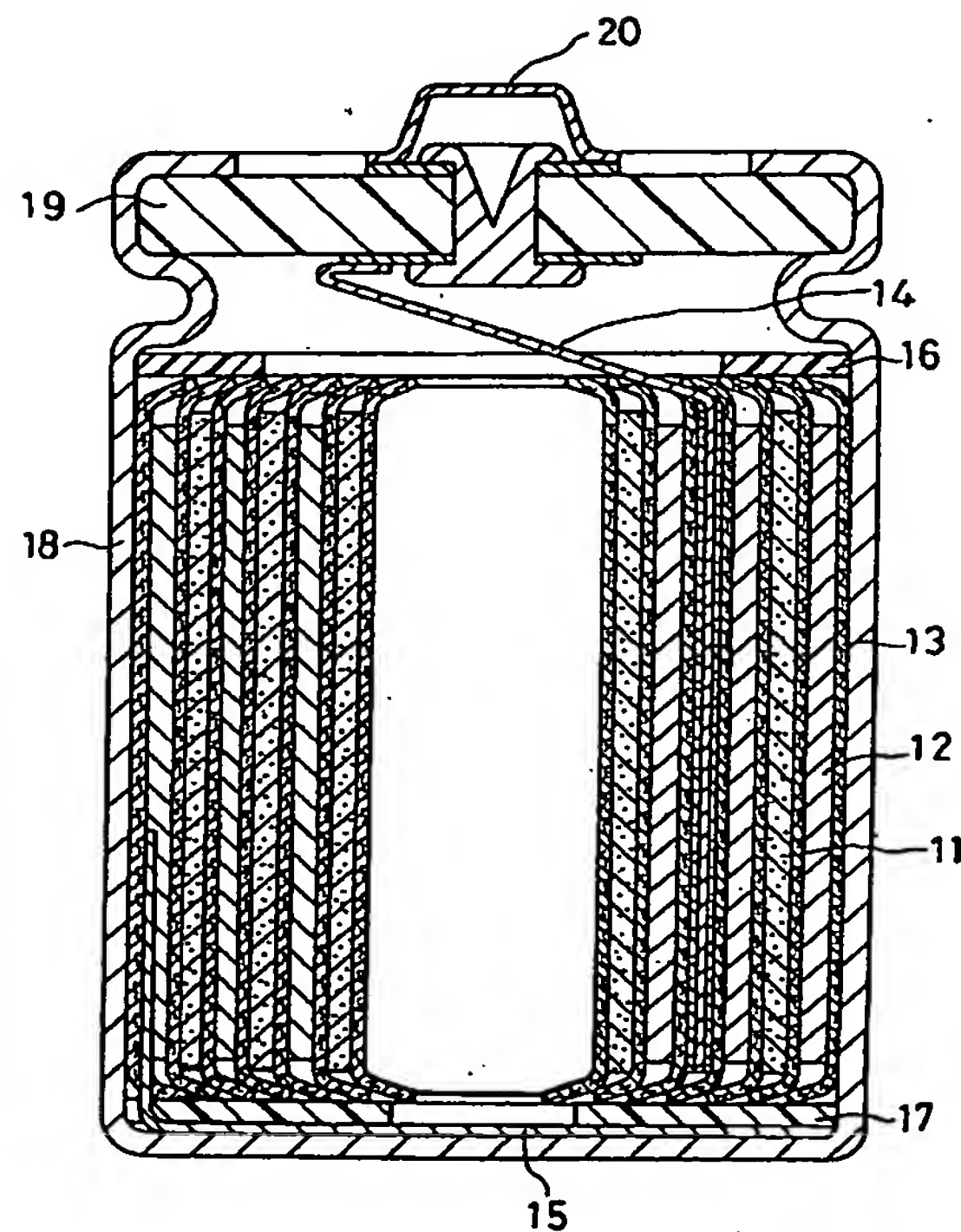
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質二次電池の一例の縦断面図である。

【符号の説明】

- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電池ケース
- 19 封口体
- 20 正極端子

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 北川 雅規
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山本 典博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 加藤 清美
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 松野 博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 布目 潤
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 川建 裕
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
F ターム (参考) 5H021 AA06 CC04 EE04 EE31 HH00
HH01
5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ02
DJ04 EJ12 HJ01 HJ02 HJ14
HJ18